

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-77104

⑤ Int.Cl.⁴

H 01 F 1/04
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E
D-7147-4K

④ 公開 昭和63年(1988)4月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 耐食性のすぐれた希土類磁石

⑭ 特 願 昭61-223210

⑮ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑯ 発 明 者 浜 田 隆 樹 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑯ 発 明 者 中 村 浩 子 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑰ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地

⑱ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性のすぐれた希土類磁石

2. 特許請求の範囲

1

Nd 11at%~15at%、Dy 0.2at%~3.0at%、
かつNdとDyの総量が12at%~17at%であり、
B 5at%~8at%、Co 0.5at%~13at%、
Al 0.5at%~4at%、C 1000 ppm以下を含有し、
残部Fe及び不可避免の不純物からなり、主相が正方
晶構造からなる焼結磁石体表面に耐酸化性樹脂層
を有することを特徴とする耐食性のすぐれた希土
類磁石。

2

Nd 11at%~15at%、Dy 0.2at%~3.0at%、
かつNdとDyの総量が12at%~17at%であり、
B 5at%~8at%、Co 0.5at%~13at%、
Al 0.5at%~4at%、C 1000 ppm以下、
TiまたはNbの1種 0.1at%~1.0at%を含有し、
残部Fe及び不可避免の不純物からなり、主相が正方

晶構造からなる焼結磁石体表面に耐酸化性樹脂層
を有することを特徴とする耐食性のすぐれた希土
類磁石。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、高磁石特性を有するFe-B-R系希
土類永久磁石に係り、その特定組成及び簡単な表
面処理により永久磁石の耐食性を著しく向上させ
た希土類・ボロン・鉄系永久磁石に関する。

背景技術

本発明者は先に、NdやPrを中心とする資源的に
豊富な軽希土類を用いてB、Feを主成分とし、高価
なSmやCoを含有せず、従来の希土類コバルト磁
石の最高特性を大幅に越える新しい高性能永久磁
石として、Fe-B-R系永久磁石を提案した(特開昭
59-46008号公報、特開昭59-89401号公報)。

前記磁石合金のキュリー点は、一般に、300
℃~370℃であるが、Feの一部をCoにて置換する
ことにより、より高いキュリー点を有するFe-B-
R系永久磁石を得(特開昭59-64733号、特開昭59-

132104号)、さらに、前記Co含有のFe-B-R系希土類永久磁石と同等以上のキュリー一点並びにより高い(BH)maxを有し、その温度特性、特に、iHcを向上させるため、希土類元素(R)としてNdやPr等の軽希土類を中心としたCo含有のFe-B-R系希土類永久磁石のRの一部にDy、Tb等の重希土類のうち少なくとも1種を含有することにより、25MGOe以上の極めて高い(BH)maxを保有したままで、iHcをさらに向上させたCo含有のFe-B-R系希土類永久磁石を提案した(特開昭60-34005号)した。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空气中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

すぐれた耐食性を発揮するFe-B-R系永久磁石を目的としている。

発明の構成と効果

この発明は、すぐれた耐食性を発揮するFe-B-R系永久磁石を目的に、Fe-B-R系永久磁石を組成的に種々検討した結果、希土類元素(R)として、Nd、Dyを特定し、かつB、Co、Al、C、あるいはさらに、TiまたはNbの特定量を含有することにより、永久磁石材料の磁石特性を劣化させることなく、従来では得られない程の耐食性の改善効果が得られ且つ簡単な表面処理として焼結磁石体表面に耐食性樹脂層被着することにより、更に耐食性の向上を計ることを特徴とするものである。

すなわち、この発明は、

Nd 11at%~15at%、Dy 0.2at%~3.0at%、
かつNdとDyの総量が 12at%~17at%であり、
B 5at%~8at%、Co 0.5at%~13at%、
Al 0.5at%~4at%、C 1000 ppm以下を含有し、
残部Fe及び不可避免的不純物からなり、

そこで、出願人は、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石(特願昭58-162350号)を提案したが、本めっき法では永久磁石体及び焼結体で有孔性ため、この孔内にめっき前処理での酸性溶液またはアルカリ溶液が残留し、経年変化とともに腐食する恐れがあり、また磁石体の耐薬品性が劣るため、めっき時に磁石表面が腐食されて密着性・防蝕性が劣る問題があった。そのため磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって、耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案(特願昭58-171907号)したがその耐食性が十分でなく苛酷な環境条件下での長時間使用ができない問題があった。

発明の目的

この発明は、Fe-B-R系永久磁石材料の耐食性の改善を目的とし、耐食性改善のため、その組成を特定し、且つ簡単な表面処理を施すことによりす

主相が正方晶構造からなる焼結磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法により耐食性樹脂層を有することを特徴とする耐食性のすぐれたFe-B-R系希土類磁石である。

この希土類永久磁石材料は、(BH)max25MGOe以上、かつiHc10kOe以上を有し、80℃、相対的湿度90%雰囲気中での長時間保持試験において、従来の耐酸化性樹脂層を有するFe-B-R系永久磁石より格段にすぐれた耐食性を有する。

また、この発明は、前記組成にさらに、TiまたはNbの1種を0.1at%~1.0at%含有させることにより、前記のすぐれた耐食性を劣化させることなく、永久磁石の磁石特性、特に、減磁曲線の角形性を改善し、(BH)maxを向上させることができる。

Fe-B-R系永久磁石合金における粒界相は、該合金内に、Co及びAlを含有しない場合は、Bをほとんど含まず、Feを数%含有し、そのほとんどが希土類元素からなるRリッチ相及びBの含有が多い

$R_1 + \epsilon Fe_4 B_4$ 相から構成されているため、Fe-B-R系永久磁石の耐食性が劣化する理由は、化学的に活性な希土類元素を主体とする前記Rリッチ相の存在によるものと考えられる。

この発明によるFe-B-R系永久磁石合金の場合は、その粒界相において、含有されるCo及びAlが前記Rリッチ相に入って、多相となり、かつCo及びAl量の調整により、磁石特性を低下させることなく、粒界相の耐食性に大きく寄与するものと考えられる。

この発明における耐酸化樹脂層には、エポキシ樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等の塗装用合成樹脂あるいはこれら樹脂の複合樹脂であればよく、さらに、防錆、塗膜補強改善の目的で、上記の樹脂中に酸化亜鉛、クロム酸亜鉛、鉛丹などの防錆用顔料を有していてもよく、あるいはベンゾトリアゾールを含有するものでもよい。

この発明において、樹脂中に含有される上記の顔料は、樹脂量に対して、80%以下でよく、また

は僅かに増加するが、Brの減少、並びにBrの減少に伴ない(BH)maxが低下するため、

11at%~15at%とし、

好ましいNd量は12at%~14at%の範囲とする。

本発明において、Ndの一部を磁気特性及び耐食性を阻害しない範囲でPrにて置換することができ、また市販品のNd材料として、Nb、Pr、Ceを含むジジウム(didymium)を一部用いることができる。

Dyは、0.2at%未満では、iHc及び(BH)maxの増大効果がなく、また、3.0at%を越えると、iHcの向上には有効であるが、Dyは資源的に少なく高価であり、永久磁石コストの上昇を招来し好ましくないため、0.2at%~3.0at%に限定する。また、好ましい範囲は0.2at%~2.0at%である。

また、NdとDyの総量、すなわち、希土類元素の総量が、12at%未満では、主相の金属化合物中に、Feが析出し、iHcが急激に低下し、また、17at%を越えるとiHcは10 KOe以上と大きくなるが、残留磁束密度Brが低下し(BH)max25MGOe以上に必要なBrが得られず好ましくないため、Ndと

ベンゾトリアゾール量は樹脂量に対して1%以下の含有でよい。

また、この発明において、永久磁石体表面に耐酸化性樹脂層の被膜方法としては、スプレー法、浸漬法等により添付したのち、焼き付けるものであるが、この樹脂層は5 μ m以上あればよく、25 μ mを越えると製品の寸法精度を得ることが困難となるため、25 μ m以下の厚みとすることが好ましい。

また、樹脂層を被着する前に永久磁石体の表面に下地処理するも良く、下地処理被膜には磷酸亜鉛、磷酸マンガンの磷酸塩被膜、あるいはクロム酸塩被膜が好ましく、下地処理の化成被膜厚みは耐食性及び強度、コストの点より5 μ m以下が好ましい。

成分の限定理由

この発明において、Ndは、11at%未満では、高保磁力を得るために必要なNdリッチ相が不足し、また、保磁力の小さな α -鉄が出現して磁石特性が急激に低下し、また、15at%を越えると、保磁力

Dyの総量は、12at%~17at%に限定する。また、好ましい前記総量は、12.5at%~15at%である。

Bは、5at%未満では、iHcが10 KOe以下となるため好ましくなく、また、8at%を越えると、iHcは増大するが、Brが低下して、(BH)max25MGOe以上が得られないため、5at%~8at%に限定する。

Coは、キュリー一点の上昇、製品の耐候性及び原料粉末の耐酸化性、Isの上昇に有効であるが、0.5at%未満では、キュリー一点の上昇、及び耐候性改善の効果が少なく、13at%を越えると、粒界にはCoが高濃度に凝縮集され、Coが30at%以上含有する強磁性のR(Nd-Dy)-Co化合物が析出して、本系磁石の磁化反転を容易に行わせてiHcを低下させるため、0.5at%~13at%の含有とする。また、好ましいCoの範囲は、1at%~10at%である。

AlはiHcの増加及び耐候性の改善に有効であり、特に、Coの添加量の増大に伴ない低下するiHcの改善効果を有するが、0.5at%未満では、iHcの増加及び耐候性の改善の効果が少なく、ま

た、4at%を越えると、 iH_c の向上には有効であるが、Br、(BH)maxが急激に低下するため、

0.5at%~4at%に限定する。Alの好ましい含有量は、0.5at%~2at%である。

TiまたはNbは、Al添加によるBr、(BH)maxの減少を補う効果を有するが、TiまたはNbが0.1at%未満ではBrの上昇効果がなく、1.0at%を越えると、磁石合金中のBと化合してTiまたはNb硼化物を生成し、磁石合金として必要なBの減少を招来して iH_c が低下するため、0.1at%~1.0at%に限定する。さらに好ましい範囲は、0.2at%~0.7at%である。

Cは、永久磁石の耐食性に大きな影響を及ぼし、含有が1000ppmを越えると、耐食性が急激に低下して実用的な永久磁石が得られないため、1000ppm以下の含有が望ましく、好ましくは800ppm以下であり、さらに好ましくは500ppm以下の含有である。

この発明による希土類永久磁石合金において、前記元素を含有したのちの残部は、Feと不可避的

するRリッチ相からなる多相のRリッチ相に含まれるCo量が5~30at%、Alが5at%以下を含有する粒界相構造のとき、耐食性が最もすぐれている。

この発明は特定量のNd、Dy量及びNd、Dy総量と特定量のB、Co、Al、及びC量を含有することにより高磁石特性と供に極めてすぐれた耐食性を有するものである。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、Dy、Co、Al、Ti、Nbを使用し、これらを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造し、第1表に示す種々の組成の鋳塊を得た。

その後この鋳塊を、スタンプミルにて粗粉碎し、さらに、ボールミルにて微粉碎し、平均粒度 $3\mu m$ の微粉碎粉を得た。

この微粉碎粉をプレス装置の金型に装入し、12kOeの磁界中で配向し、磁界に直角方向に、 $1.5t/cm^2$ の圧力で成形して、得られた成形体を、

不純物であり、不純物は工業生産上、不可避的に混入するP、S、Cu、Mn、Ni等のものが許容される。

また、 O_2 は、8000ppm以下の含有が好ましく、さらには、6000ppm以下が好ましい。

この発明において、

Nd 12at%~14at%、Dy 0.2at%~2.0at%、

かつNdとDyの総量が12.5at%~15at%であり、

B 5at%~8at%、Co 1at%~10at%、

Al 0.5at%~2at%、C 500ppm以下を含有し、

残部Fe及び不可避的不純物からなり、主相が正方晶構造からなる永久磁石は、プレス時、プレス方向と直角に磁場を印加する場合に、

(BH)max30MGOe以上、 iH_c 13kOe以上のすぐれた磁石特性を有し、かつ極めて高い耐食性を有する。

また、この発明による永久磁石材料は、結晶粒径が $1\mu m$ ~ $100\mu m$ の範囲にある正方晶系結晶構造を有する化合物 $R_2(Fe-Co)_{14}B$ 型を主相とし、Alを含まずCoを含有するRリッチ相と、AlとCoを含有

1060℃~1120℃、2時間、Ar雰囲気中、の条件で焼結し、さらに、放冷したのち、Ar雰囲気中で、800℃、1時間、ついで580℃、2時間の2段階効処理して、20mm×10mm×8mm寸法に試験片を切り出し、試験片に溶剤脱脂後乾燥した後、溶剤30%含有のエポキシ樹脂をスプレー法にて4回重ね塗付した後、80℃、30分の焼付処理を施して、表面に15~24 μm の樹脂層を被着して、本発明の永久磁石の試験片を得た。

この試験片に耐食性試験と耐食性試験後の樹脂層の密着性試験を行った。

耐食性試験としては、本発明品及び比較品共に60℃の温度、相対的湿度90%の雰囲気中に600時間放置して行い、密着強度試験は粘着テープで1mm間隔の升目部分を引っ張り、樹脂層が剥離状況(無剥離升目数/全升目数)にて評価した。

また、永久磁石材料の耐食性試験前後の磁石特性を測定した結果を第2表に示す。

比較のため第1表に組成を示した比較組成からなるFe-B-R系永久磁石材料から得られた試験片

に、実施例1と同一条件のエポキシ樹脂塗装を施し、得られた比較試験片を前記耐食性試験に供した。その結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、この発明による永久磁石材料は、従来のFe-B-R系永久磁石材料からは想像し得ない程、頗るすぐれた耐食性を有することが分る。

第1表

		成分(at%)									
		Fe	Nd	Dy	B	Co	Al	Ti	Nb	C ppm	O ₂ ppm
本発明	1	残	14	1.5	7	8	3	-	-	800	5500
	2	残	14	0.5	7	8	2	-	-	650	6200
	3	残	14	0.5	7	6	2	1	-	270	3100
	4	残	14	0.5	7	4	1	-	0.5	430	4800
比較例	5	残	14	1.5	7	-	-	-	-	800	7500
	6	残	14	0.5	7	-	-	-	0.5	1200	5300
	7	残	14	0.5	7	6	-	-	-	1100	3800
	8	残	14	0.5	7	-	1	-	-	700	4400

第2表

		耐食性試験後 後密着強度 試験	耐食性試験外観状況	磁気特性					
				耐食性試験前			耐食性試験後		
				Br(kG)	iHc (Oe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
本発明	1	80/80	600時間後良好	11.2	20以上	31.1	11.2	20以上	31.0
	2	80/80	600時間後良好	12.1	16.0	36.0	12.1	16.0	35.8
	3	80/80	600時間後良好	12.5	14.8	36.2	12.5	14.8	36.0
	4	80/80	600時間後良好	12.4	15.2	36.4	12.4	15.2	36.4
比較例	5	23/80	34時間後腐食	11.3	19.4	92.0	-	-	-
	6	-	34時間後腐食	12.3	15.8	36.0	-	-	-
	7	-	34時間後腐食	12.6	10.5	37.0	-	-	-
	8	37/80	34時間後腐食	12.5	15.4	35.2	-	-	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)